

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-064874

(43)Date of publication of application : 23.03.1987

(51)Int.Cl. C09D 11/00
C09D 11/00
C09D 11/00
// C08F 2/48
C08F299/00
C09D 11/10

(21)Application number : 60-204440

(71)Applicant : DAINICHI COLOR & CHEM MFG CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.1985

(72)Inventor : SAKAI NAOYUKI
TAKEZAWA NOBUO
HOSODA TORU

(54) ULTRAVIOLET-CURING INK COMPOSITION FOR INK JET RECORDING AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled ink compsn. contg. a pigment stable for a long period of time and providing a film having improved physical properties, by dispersing a pigment in a thermoplastic resin and thereafter blending an ultraviolet-curing resin, a conductivity imparting agent, a photo-reaction initiator, and a solvent.

CONSTITUTION: A pigment is dispersed in a thermoplastic resin. Thereafter the other essential components of an ultraviolet-curing resin, a pigment, a conductivity imparting agent, a photo-reaction initiator, and a solvent are added thereto. The pigment used may be any of an inorg. or org. one. The thermoplastic resin is used in an amt. of 20W200wt% of the pigment and dissolved by addn. of an org. solvent consisting essentially of pref. ketone or alcohol. The resulting soln. is placed in a dispersing means such as a ball mill to disperse the pigment so that it has a particle size of 3μ or less. The ultraviolet-curing resin is used in an amt. which is about 10W50wt% of the ink compsn., pref. with about 5W100wt% of that amt. being a tri- or more functional polyacrylate such as a triacrylate and a trimethacrylate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-64874

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月23日

C 09 D 11/00

1 0 1

7016-4J

C N G

7016-4J

P S Z

// C 08 F 2/48

P T R

6714-4J

299/00

C 09 D 11/10

1 0 7

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物およびその製造方法

⑮ 特 願 昭60-204440

⑯ 出 願 昭60(1985)9月18日

⑰ 発 明 者 坂 井 尚 之 川口市芝1-17-12

⑱ 発 明 者 竹 沢 信 夫 大宮市日進町2-1607-3

⑲ 発 明 者 細 田 徹 越谷市千間台西1-21-10-712

⑳ 出 願 人 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 小山 輝晃

明 細 書

1. 発明の名称

紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 紫外線硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、顔料、導電性付与剤、光反応開始剤および溶剤を必須成分とする紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物。

(2) 紫外線硬化型樹脂が、インク組成物の10～50重量%を占める特許請求の範囲第(1)項に記載のインク組成物。

(3) 熱可塑性樹脂が、顔料の20～200重量%である特許請求の範囲第(1)項に記載のインク組成物。

(4) 顔料の粒子径が、3ミクロン以下である特許請求の範囲第(1)項に記載のインク組成物。

(5) 顔料が、インク組成物の2～15重量%を占める特許請求の範囲第(1)項に記載のインク組

成物。

(6) 導電性付与剤が、チオシアン酸ソーダ、チオシアン酸カリウムおよび硝酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である特許請求の範囲第(1)項に記載のインク組成物。

(7) 導電性付与剤が、インク組成物の0.2～4重量%を占める特許請求の範囲第(1)項に記載のインク組成物。

(8) 光反応開始剤が、紫外線硬化型樹脂の1～15重量%である特許請求の範囲第(1)項に記載のインク組成物。

(9) 溶剤が、インク組成物の約30～80重量%を占める特許請求の範囲第(1)項に記載のインク組成物。

(10) 溶剤が、アルコールおよび/またはケトンを必須成分とする溶剤である特許請求の範囲第(1)項に記載のインク組成物。

(11) 熱可塑性樹脂中で顔料を分散処理し、次いで他の必要成分を配合することを特徴とする紫外線硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、顔料、導電性付

与剤、光反応開始剤および溶剤を必須成分とする紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、インクジェット記録用インク組成物に関するもので、更に詳しくは、プラスチック、金属等からなる非吸収性材質面へのマーキングに有用な紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物に関するものである。

(従来技術)

インクジェット記録方式とは、インクを金属製もしくはガラス製の内径20～300ミクロン前後のノズルに導き、加圧および振動させ、ノズル先端部より均一なインク微細粒子を荷電して噴射し、ノズルの前方にある偏向電極によりインク粒子を静電偏向し、所定のドットマトリックス方式にしたがって文字等を印字するものである。

この方式による印字においては、インクは安定に粒子化し、電気的な信号を受けて印写物上に所

3

望の記録を形成する機能を保有しなければならない。このような機能を有するには、これらのインクは、粘度1～15cps、表面張力20～60dyne/cm、比抵抗2,000Ω・cm以下、比重0.8～1.2などの一般的な物性値を有することが望ましい。

紫外線に露光することによって硬化するインクジェット記録用インクとしては、米国特許第4,228,438号明細書に開示されているように、エポキシ変性アクリル樹脂およびウレタン変性アクリル樹脂をバインダーとして使用し、且つ5ミクロン以下の粒子系の顔料を着色成分としたインク、あるいは特開昭58-32674号公報に開示されているカチオン重合性のエポキシ樹脂をバインダーに用いたインクが知られている。

(発明が解決しようとしている問題点)

上記文献に記載のインクは着色成分として顔料を使用しているが、最も重要な顔料の微細化と安定性の問題についてはなんら開示していない。イ

4

ンクジェット記録方式では、顔料粒子によるノズルの目詰りは必ず回避しなければならない問題であり、顔料の微細化と顔料粒子の凝集の防止がなされなければ、実用的なインクを提供することができない。また、これらはインクに電導性を付与する効果的な手段についても上記文献には何ら開示されていない。

本発明者は、従来公知の紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物の着色成分である顔料の微細安定化について鋭意研究の結果、これらのインク組成物中に特定の材料を存在させることにより、インク組成物中の顔料が長期間微細に安定化し、且つ形成されるインキ膜の物性も著しく向上することを知見して本発明を完成した。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は、紫外線硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、顔料、導電性付与剤、光反応開始剤および溶剤を必須成分とするインクジェット記録用インク組成物およびその製造方法である。

上記の本発明の紫外線硬化型インクジェット記

録用インク組成物は、着色成分として長期間微細に安定的に存在する顔料を用いることにより、被記録体の色に左右されずに極めて鮮明で隠蔽性の優れた印字面を与えることができ、例えば、エポキシ樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート等のプラスチック、アルミニウム、鉄等の金属等からなる成形物の印字面に対し印字後、紫外線を照射することにより極めて優れた耐溶剤性、接着性、耐擦傷性等を有する印字を与えるものである。

(紫外線硬化型樹脂)

本発明で使用する紫外線硬化型樹脂は、すでに公知の材料であり、好ましい紫外線硬化型樹脂の代表例としては、その分子構造中にラジカル重合可能な不飽和二重結合を有する比較的低分子量のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、多価アル

5

6

コール等のアクリレート、メタアクリレート等のオリゴマーまたはプレポリマーおよびスチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸（またはメタアクリル酸）エステル等の付加重合性化合物を被膜形成成分として含有するものである。

本発明においては、これらの紫外線硬化型樹脂は、インク組成物の約10～50重量%を占める割合で用い、その約5～100重量%がトリアクリレート、トリメタクリレート等の三官能以上のポリアクリレートを使用するのが望ましく、このようなポリアクリレート等が5重量%以下であるときは十分な表面硬度、耐溶剤性のあるインク被膜を形成することができない。

（熱可塑性樹脂）

本発明において着色成分として顔料を用いるが、フィルターやノズルの目詰りの問題から顔料は長時間、安定に分散し、凝集をおこさないことが必要である。

インクジェット記録用インク組成物の粘度は

7

の安定性等の問題があり好ましくない。

以上の点から、本発明者は鋭意研究を行った結果、熱可塑性樹脂を顔料の分散媒体として使用し、熱可塑性樹脂中で顔料を分散後、これらの分散体を紫外線硬化型樹脂等の他の必要成分と組合わせて配合することにより、顔料粒子が長時間安定である紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物が得られることを知見し、本発明を完成したものである。

熱可塑性樹脂は、顔料に対し20重量%～200重量%用い、好ましくは、ケトンおよび／またはアルコールを主溶剤とした有機溶剤を加えて樹脂を溶解させる。これをボールミル等の分散機で顔料の粒径が3ミクロン以下、顔料の70重量%が1.0ミクロン以下になるように分散する。これに所定の量の紫外線硬化型樹脂、光反応開始剤、導電性付与剤および溶剤等の必要成分を配合することにより所望の本発明のインクジェット記録用インク組成物が得られる。

これら熱可塑性樹脂は、紫外線硬化型樹脂と相

9

20cps以下でないとインク粒子の安定な形成が連せられない。しかし、そのような低粘度では、顔料の凝集、沈降等の問題が生じ易いので、従来の紫外線硬化型塗料、紫外線硬化型スクリーンインクおよび紫外線硬化型オフセットインク等を単に溶剤で希釈して、粘度を低下させたのみでは、インクジェット記録用のインク組成物として使用することは困難である。

顔料は、一般に、粒子の塊を機械的な粉砕とか分散により一次粒子の状態までほぐされ、続いてその粒子は、液体ビヒクル中に移動し、各粒子が安定に分散していなければならない。そのように分散された顔料粒子が長時間その安定状態を保てるかどうかは分散体の最終形態を十分に認識したうえで、顔料、バインダー、溶剤、添加剤等については組成の検討をしなければならない。また、顔料を微細に粉砕するため、ラジカル反応性の高い紫外線硬化型樹脂を分散媒体として強力な機械的衝撃力を与えることは、これらの紫外線硬化性樹脂をゲル化させるので、分散機の選定、分散後

8

溶しなければならず、これに用いられる樹脂としては、スチレン-マレイン酸共重合体およびその誘導体、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ニトロセルロースおよびセルロースエステル類、アクリル酸、メタクリル酸とそれらのアルキルエステルからなる共重合体等が好ましく用いられる。

熱可塑性樹脂は顔料の分散安定効果だけでなく、硬化後、紫外線硬化型樹脂の塗膜の特性向上にも効果があるものが好ましい。紫外線硬化型樹脂に対し、例えばポリビニルブチラールを20重量%配合することでポリブチレンテレフタレートへの接着力が上がる等、紫外線硬化型樹脂のみでインク組成物を調製する場合よりも接着する対象物の選択性がひろがる。しかし、塗膜成分の紫外線硬化型樹脂/熱可塑性樹脂の値が1以下になると特に被膜の耐溶剤性が低下する等の紫外線硬化型樹脂を使用する性能メリットが低下してしまうので好ましくない。

(光反応開始剤)

本発明に使用する光反応開始剤とは、紫外線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物であって、上記樹脂成分と相溶性であり、インク組成物を構成する溶剤に可溶であることが必要である。光反応開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾフェノンあるいはそれらのエステル等のカルボニル化合物、ジフェニルジサルファイド等のイオウ化合物がある。光反応開始剤は、使用する紫外線硬化型樹脂および着色成分である顔料との組合せで選択され、添加量は紫外線硬化型樹脂に対し好ましくは1～15重量%である。

(顔 料)

着色成分は、無機顔料、有機顔料のいずれもが使用できる。顔料はインク組成物の2～15重量%を占める割合で充分な着色力と高い鮮明性が得られる。無機顔料では好ましくは5～10重量%、有機顔料では好ましくは3～8重量%である。顔料濃度はインク組成物の粘度に著しい影響を与えるため、なるべく着色力および隠蔽性の高

い顔料を使い、顔料の濃度を低くすることが望ましく、特に白の場合は酸化チタンが良い。また、沈降性の点から、比重の低い、一次粒子径の小さい顔料を使用するのが好ましく、有機顔料はこの点で無機顔料より優れている。塗膜中の顔料濃度は、耐溶剤性、耐擦傷性、接着性に影響し、顔料濃度がバインダーの30重量%以上になるとこれらの特性が低下するので、これ以下にすることが望ましい。

使用される顔料は、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ブリリアンカーミン8B、レーキレッドC、ウォッチングレッド、ジスアゾエロー等が好ましく用いられる。

(導電性付与剤)

導電性付与剤は、インク組成物に導電性を付与するために添加するが、インクを構成する溶剤に可溶な塩であれば使用できる。このような塩としては、例えばアルカリ金属およびアルカリ土類金属のハロゲン化物、硝酸塩、チオシアン酸塩等が

11

挙げられる。しかし、顔料の分散安定性を考慮した場合、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ソーダまたは硝酸リチウムが望ましい。添加量は約インク組成物の0.2重量%～4重量%を占める範囲が好ましい。

(溶 剤)

本発明における溶剤としては、顔料を除く上記インク組成物の構成成分をいずれも良く溶解させ、印字後は速やかに蒸発するものであればいずれの溶剤でもよい。

このために使用する溶剤は、ケトンおよび/またはアルコールを主溶剤とするのが好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等を単独または混合して使用するのが望ましい。

これらの溶剤はインク組成物の粘度等の物性値を調整するのに使用され、インク組成物の約40～80重量%を占める割合が好ましい。

上記の成分により本発明のインク組成物が 成

12

されるが、その他公知である各種の活性剤、沈降防止剤等の添加剤は、適宜用いることができる。

以下に実施例および比較例によって本発明を更に具体的に説明する。なお、文中、部または%とあるのは特に断わりのない限り重量基準である。

実施例1

酸化チタン(石原産業製、ルチル型、平均粒径0.4 μm) 20部
塩ビ-酢ビ共重合体(セキスイ化学製) 10部
メチルエチルケトン 40部
上記成分をサンドミルにより分散し、酸化チタンのミルベースを得た。これに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂変性アクリレート(二官能タイプ) 150部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 15部、ベンジルジメチルケタール 10部、2-クロルチオキサントン 1.5部およびチオシアン酸ソーダ 4部をメチルエチルケトン 200部に溶解したものを加え、3ミクロンのフィルターで加圧濾過して粗大粒子を除去し、粘度5 cps、表面張力1,000 $\text{mN}\cdot\text{m}$ 、表面張力

13

14

23 dyne/cm、比重1.0の本発明の紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物を得た。

このインク組成物中の顔料の微細分散安定性を光透過式粒度分布計により測定したところ、後記表-1の結果を得た。また、このインク組成物を用いてインクジェット方式によりポリブチレンテレフタレート樹脂板に印字した。印字部を紫外線照射により硬化後、印字部の密着テストおよび耐溶剤テストを行ったところ、後記表-2に示した如く良好な結果を得た。

実施例2

酸化チタン（石原産業製、ルチル型、平均粒径0.4 μm）	30部
ニトロセルローズ（ダイセル製）	30部
メチルエチルケトン	20部
エタノール	20部

上記成分をサンドミルにより分散し、酸化チタンのミルベースを得た。これに三官能オリゴエステルアクリレート110部、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン5部

15

メチルエチルケトン	40部
-----------	-----

上記成分をサンドミルにより分散し、カーボンブラックのミルベースを得た。これに、ウレタン樹脂変性アクリレート（二官能タイプ）150部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート15部、ベンジルジメチルケタール10部、2-クロロチオキサントン3部およびチオシアン酸ソーダ4部をメチルエチルケトン200部に溶解したものに加え、3ミクロンのフィルターで加圧濾過して粗大粒子を除去し、粘度9.5 cps、比抵抗900 Ω・cm、表面張力32 dyne/cm、比重0.9の本発明の紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物を得た。

このインク組成物中の顔料の微細分散安定性を光透過式粒度分布計により測定したところ、後記表-1の結果を得た。また、このインク組成物を用いてインクジェット方式によりポリブチレンテレフタレート樹脂板に印字した。印字部を紫外線照射により硬化後、印字部の密着テストおよび耐溶剤テストを行ったところ、後記表-2に示した

17

および硝酸リチウム4部をメチルエチルケトン100部およびアルコール100部に溶解したものを加え、3ミクロンのフィルターで加圧濾過して粗大粒子を除去し、粘度7.5 cps、比抵抗960 Ω・cm、表面張力29 dyne/cm、比重1.0の本発明の紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物を得た。

このインク組成物中の顔料の微細分散安定性を光透過式粒度分布計により測定したところ、後記表-1の結果を得た。また、このインク組成物を用いてインクジェット方式によりポリブチレンテレフタレート樹脂板に印字した。印字部を紫外線照射により硬化後、印字部の密着テストおよび耐溶剤テストを行ったところ、後記表-2に示した如く良好な結果を得た。

実施例3

カーボンブラック（三菱化成製、平均粒径0.03 μm）	10部
スチレン-マレイン酸共重合体（ARCO Chem. 製）	6部

16

如く良好な結果を得た。

実施例4

銅フタロシアニンブルー（大日精化工業製、平均粒径0.1 μm）	20部
ポリビニルブチラール（セキスイ化学製）	10部
メチルエチルケトン	40部

上記成分をサンドミルにより分散し、ブルーのミルベースを得た。これに、ノボラック型エポキシ樹脂変性アクリレート（多官能）100部、トリメチロールプロパントリアクリレート50部、ベンゾフェノン8部、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン6部およびチオシアン酸カリウム4部をメチルエチルケトン200部に溶解したものに加え、3ミクロンのフィルターで加圧濾過して粗大粒子を除去し、粘度9 cps、比抵抗850 Ω・cm、表面張力30 dyne/cm、比重1.0の本発明の紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物を得た。

このインク組成物中の顔料の微細分散安定性を

18

光透過式粒度分布計により測定したところ、後記表-1の結果を得た。また、このインク組成物を用いてインクジェット方式によりポリブチレンテレフタレート樹脂板に印字した。印字部を紫外線照射により硬化後、印字部の密着テストおよび耐溶剤テストを行ったところ、後記表-2に示した如く良好な結果を得た。

参考例 1

酸化チタン（石原産業製、ルチル型、平均粒径
0.4 μm ） 20部

ノボラック型エポキシ樹脂変性アクリレート 40部

メチルエチルケトン 40部

上記成分をサンドミルにより分散を試みたが、途中ミルベースの著るしい増粘が起こり、分散処理を中止した。

参考例 2

酸化チタン（石原産業製、ルチル型、平均粒径
0.4 μm ） 20部

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂変性アクリレ

ート 20部

メチルエチルケトン 40部

上記成分をサンドミルにより分散し、酸化チタンのミルベースを得た。これに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂変性アクリレート 140部、ベンジルジメチルケタール 10部、2-クロロチオキサントン 1.5部およびチオシアン酸ソーダ 4部をメチルエチルケトン 150部に溶解したものを加え、3ミクロンのフィルターで加圧濾過して粗大粒子を除去し、粘度 8 cps、比抵抗 900 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、表面張力 28 dynes/cm、比重 1.0 の比較例のインク組成物を得た。

この比較例のインク組成物についても、本発明のインク組成物と同様にテストし、その結果を後記表-1および表-2に示した。

表-1および表-2のデータからして、本発明のインク組成物中の顔料は、比較例のインク組成物に比して著しく長期間安定に微細状態を保持することが明らかであり、また、被印字面に対する接着性も著しく優れていることが明らかであ

19

る。

(以下空白)

20

表 - 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	参考例 2
<u>製造時</u>					
最大粒子径 (μm)	2.8	2.4	0.8	1.2	2.8
70重量%累積 (μm)	1.1以下	1.0以下	0.8以下	0.8以下	1.5以下
平均粒子径 (μm)	0.65	0.59	0.12	0.31	0.66
<u>7 日後</u>					
最大粒子径 (μm)	2.8	2.4	0.8	1.2	5.8
70重量%累積 (μm)	1.3以下	1.0以下	0.6以下	0.8以下	3.6以下
平均粒子径 (μm)	0.67	0.60	0.12	0.30	2.8
<u>90 日後</u>					
最大粒子径 (μm)	3.0	2.5	0.8	1.3	6.0
70重量%累積 (μm)	1.6以下	1.1以下	0.4以下	0.6以下	4.2以下
平均粒子径 (μm)	0.67	0.60	0.12	0.30	3.5

21

-620-

22

表 2

		<u>実施例 1</u>	<u>実施例 2</u>	<u>実施例 3</u>	<u>実施例 4</u>	<u>参考例 2</u>
接着性	※ 1	100/100	85/100	90/100	95/100	00/100
耐溶剤性	※ 2	変化ナシ	一部ハクリ	変化ナシ	変化ナシ	変化ナシ

※ 1 : クロスカットテスト P . B . T . 樹脂に塗布、硬化。

※ 2 : メチルエチルケトンを浸した綿に 500 グラムの荷重を加え、50 回ラビング
テストによる。

出願人 大日精化工業株式会社

代理人 弁理士 小 山 舞 見

